

**AN** - 1999-581775 [50]  
**XA** - C1999-169431  
**TI** - Method for metering liquid polynitro-aromatic compounds into hydrogenation reactors  
**DC** - E14 E37 J04  
**PA** - (FARB ) BAYER AG  
**IN** - FENGLER G; LANGER R  
**NP** - 1  
**NC** - 1  
**PN** - **DE19844901** C1 19991104 DW1999-50 C07C-209/36 4p \*  
AP: 1998DE-1044901 19980930  
**PR** - 1998DE-1044901 19980930  
**IC** - C07C-209/36 B01J-004/02 C07C-211/51  
**AB** - DE19844901 C  
NOVELTY - A method for metering liquid polynitro-aromatics into hydrogenation reactors comprises pumping the nitroaromatic round one or more pipelines in the form of closed loops passing entirely or partly through the reactor and provided with outlets inside the reactor.  
USE - In the hydrogenation of nitro-aromatics with more than one nitro group, especially dinitrotoluenes to toluylenediamines. Particularly useful for liquid-phase hydrogenation.  
ADVANTAGE - A safe and reliable method for metering (cooled) polynitro-aromatics into hydrogenation reactors without deactivation of catalyst, formation of byproducts, excessive temperature buildup or regions in which large amounts of nitro compound remain for long periods at high temperature with the possibility of dangerous decomposition. The method is also particularly well adapted for detecting incipient blockages by measurements of pressure differences in the lines or between the lines and the inside of the reactor.  
DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a diagram of the metering system.  
reactor wall; 1  
gas-feed stirrer; 2  
metering pump; 3  
circulation pump; 4  
heat exchanger for cooling nitro compounds; 5  
loop line with openings inside the reactor 6(Dwg.1/1)  
**MC** - CPI: E10-B01A3 E35-C E35-U05 J04-B01 N02-A01 N03-F  
**UP** - 1999-50



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ **Patentschrift**  
⑯ **DE 198 44 901 C 1**

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 07 C 209/36**  
C 07 C 211/51  
B 01 J 4/02

DE 198 44 901 C 1

⑯ Aktenzeichen: 198 44 901.1-44  
⑯ Anmeldetag: 30. 9. 98  
⑯ Offenlegungstag: -  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 4. 11. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:  
Langer, Reinhard, Dr., 47800 Krefeld, DE; Fengler,  
Gerd, Dr., 47802 Krefeld, DE  
⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
EP 02 63 935 A2  
WO 96 11 052 A1

⑯ Verfahren zur Dosierung von flüssigen Nitroaromaten mit mehr als einer Nitrogruppe in Reaktoren zur Sumpfphasen-Hydrierung  
⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur sicheren und schonenden Dosierung von flüssigen Nitroaromaten mit mehr als einer Nitrogruppe, speziell von Dinitrotoluolen in Reaktoren zur Sumpfphasen-Hydrierung. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man den zu dosierenden Nitroaromaten in einer oder mehreren Leitungen im Kreis pumpt, diese Leitungen ganz oder teilweise im Hydrierreaktor verlaufen und im Reaktorinneren mit Austrittsöffnungen zum Reaktorinneren versehen sind.

DE 198 44 901 C 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur sicheren und schonenden Dosierung von flüssigen Nitroaromaten mit mehr als einer Nitrogruppe, speziell von Dinitrotoluolen in Reaktoren zur Hydrierung, speziell zur Sumpfphasen-Hydrierung.

Nitroaromaten mit mehr als einer Nitrogruppe können in der flüssigen Phase an grobteiligen festen Katalysatorschüttungen, wie z. B. in WO 97/2080 beschrieben, oder mittels aufgeschlämmten feinteiligen Katalysatoren in der sogenannten Sumpfphase, wie in WO 96/11052 beschrieben, hydriert werden. Dabei dient das Reaktionsgemisch selber, gegebenenfalls unter Zusatz eines weiteren Lösungsmittels als Reaktionsmedium. Als Katalysatoren kommen im wesentlichen Edelmetall-Träger-Katalysatoren oder Raney-Nickel zum Einsatz.

Stand der Technik ist die Dosierung von Nitroaromaten in einen Katalysatorslurry über ein Einleitungsrohr an einer Stelle mit guter Durchmischung, wie es z. B. in WO 96/11052 beschrieben ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein sicheres Dosierverfahren zur Verfügung zu stellen, welches zudem Katalysatordesaktivierung und Nebenproduktbildung vermeidet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Dosierung von flüssigen Nitroaromaten mit mehr als einer Nitrogruppe in Reaktoren zur Hydrierung, bevorzugt zur Sumpfphasen-Hydrierung, dadurch gekennzeichnet, daß a) der zu dosierende Nitroaromat in einer oder mehreren Ringleitungen im Kreis gepumpt wird, b) diese Ringleitungen ganz oder teilweise im Hydrierreaktor verlaufen, c) die Ringleitungen im Reaktorinneren mit Austrittsöffnungen zum Reaktorinneren versehen sind.

Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man den zu dosierenden Nitroaromaten in einer oder mehreren Leitungen im Kreis pumpt, diese Leitungen ganz oder teilweise im Hydrierreaktor verlaufen und im Reaktorinneren mit Austrittsöffnungen zum Reaktorinneren versehen sind und der zu dosierende Nitroaromat gegebenenfalls zusammen mit Verdünnungsmittel in diese Kreisstromleitung dosiert wird. Die dadurch entstehende Druckdifferenz zwischen Reaktorinneren und Kreisstromleitung bewirkt, daß der zu dosierende Nitroaromat durch die Austrittsöffnungen in das Reaktorinnere gedrückt wird. Der zu dosierende Nitroaromat wird bevorzugt über eine Dosierpumpe in die Ringleitung dosiert.

Als geeignete Nitroaromaten für das erfindungsgemäße Verfahren sind z. B. zu nennen, Dinitrobenzol, Trinitrobenzol, Tetranitrobenzol, die isomeren Dinitrotoluole, wie 2,4-, 2,6-, 3,4-, 2,3- und 2,5-Dinitrotoluol und deren Gemische, bevorzugt Gemische mit 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol als Hauptkomponenten (z. B. 70 bis 85 Gew.-% 2,4-Dinitrotoluol und 10 bis 25 Gew.-% 2,6-Dinitrotoluol und 3,4-, 2,3- und 2,5-Dinitrotoluol jeweils < 4 Gew.-%), die isomeren Trinitrotoluole, die isomeren Dinitrochlorbenzole, die isomeren Trinitrochlorbenzole, die isomeren Dinitro dichlorbenzole, die isomeren Dinitronaphthaline, die isomeren Trinitronaphthaline und die isomeren Di- und Trinitroanthracene und -phenanthrene, bevorzugt werden die isomeren Dinitrotoluole einzeln oder als Mischung eingesetzt.

Geeignete Verdünnungsmittel sind z. B. das bei der Hydrierung entstehende Amin-Wassergemisch, kurzkettige aliphatische Alkohole wie Isopropanol und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und Toluol, bevorzugt werden kurzkettige aliphatische Alkohole gegebenenfalls zusammen mit Teilen des entstehenden Amin-Wassergemisches, besonders bevorzugt wird ausschließlich das Amin-Wasser-

gemisch verwendet. Dieses wird bevorzugt aus dem Hydrierreaktor ausgeschleust und dann mit dem zu dosierenden Nitroaromat vermischt.

Geignete Reaktoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind diskontinuierlich oder kontinuierlich betriebene Rührkessel-Reaktoren, wie sie z. B. in WO 96/11052 und EP 263 935 beschrieben sind, ebenso geeignet sind Kreisstrom- bzw. Loop-Reaktoren die Stand der Technik sind, auch Blasensäulen können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren betrieben werden. Bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren Rührkessel-Reaktoren, wie sie z. B. in WO 96/11052 beschrieben sind.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Dosiersystem besteht mindestens aus einer und höchstens 15 aus 100, bevorzugt aus einer und höchstens 10, besonders bevorzugt aus einer und höchstens zwei Ringleitungen mit je einer Pumpe pro Ringleitung zum Umpumpen des Leitungsinhaltes. Diese Ringleitungen können hinter der Pumpe auf 1 bis 100 Leitungen aufgeteilt werden, die vor der Pumpe wieder zusammengeführt werden, bevorzugt wird auf eine Aufteilung auf mehrere Leitungen verzichtet. Der Durchmesser der Ringleitungen liegt zwischen 0,5 und 25 50 cm, bevorzugt zwischen 1 und 10 cm. Jede Ringleitung hat eine separate Zuleitung über die der Nitroaromat gegebenenfalls zusammen mit Verdünnungsmittel in die Ringleitung eindosiert wird.

Die Ringleitungen besitzen im Inneren des Reaktors zwischen 2 und 200.000, bevorzugt zwischen 4 und 40.000, besonders bevorzugt zwischen 8 und 8000, ganz besonders bevorzugt zwischen 16 und 1600, speziell zwischen 32 und 320 Austrittsöffnungen zur Verteilung des zu dosierenden Nitroaromatens.

Die Austrittsöffnungen sind so gestaltet, daß eine möglichst gleichmäßige Nitroaromatverteilung in den Reaktor erreicht wird. Der Durchmesser der Austrittsöffnungen liegt zwischen 0,001 und 10 mm, bevorzugt zwischen 0,01 und 1 mm, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 0,5 mm.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Dosiersystem wird bevorzugt derart gestaltet, daß der Inhalt 40 der Kreisstromleitung durch einen Wärmetauscher gepumpt wird, der die Temperatur des im Kreis gepumpten Eduktes zwischen 10 und 120°C, bevorzugt zwischen 30 und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 50 und 80°C hält.

Wärmetauscher zur Kühlung von Ringleitungen befinden sich bevorzugt außerhalb des Reaktors.

In den erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt Dinitrotoluol zu Toluylendiamin hydriert. Dabei wird eine besonders geringe Nebenproduktbildung und Katalysatordesaktivierung beobachtet.

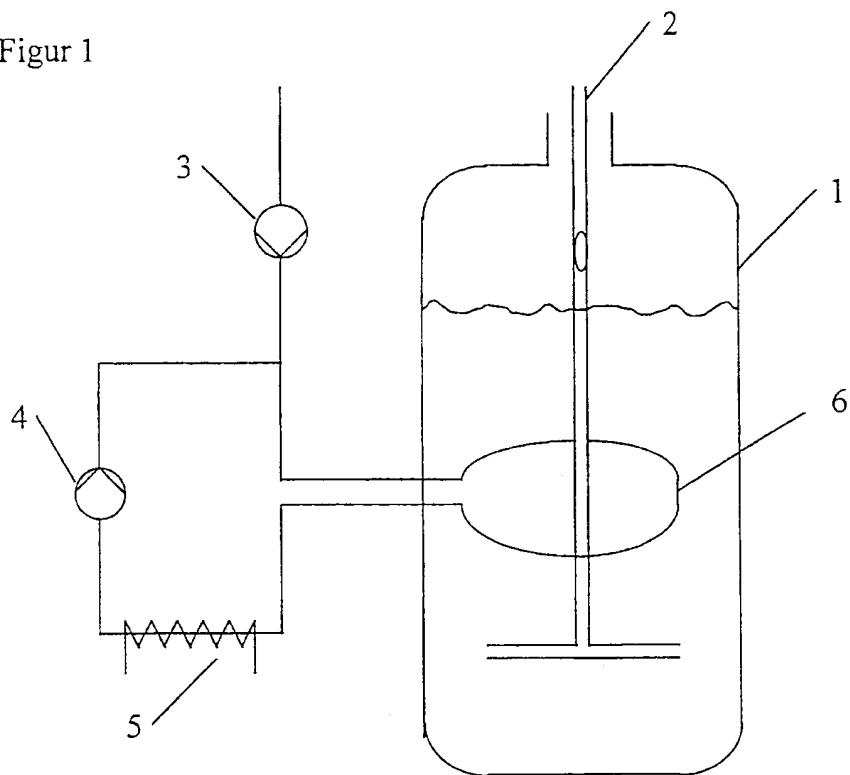
Reaktoren können in dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Normaldruck und unter Druck betrieben werden, bevorzugt werden die Reaktoren im Druckbereich zwischen 1 und 100 bar, besonders bevorzugt zwischen 3 und 30 bar betrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur vorteilhaften Durchführung von Hydrierungen insbesondere von Sumpfphasenhydrierungen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in WO 96/11052 beschrieben werden.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Dosierung von Nitroaromaten sind Vermeidung von Katalysatordesaktivierung, Nebenproduktbildung und Übertemperaturen, Vermeidung von Bereichen in denen Nitroaromaten bei hohen Temperaturen in größeren Mengen längere Verweilzeiten haben und damit zu gefährlichen Zersetzung 60 neigen.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Dosiersystem kann besonders gut auf die Bildung von Verstopfungen überwacht werden. So zeigt eine Differenz-

Figur 1



druckmessung an einer Kreislaufpumpe eine beginnende Verstopfung des bevorzugt gekühlten Umpumpkreislaufes an, während eine Differenzdruckmessung zwischen Zufuhrleitung und Reaktorinnenraum eine beginnende Verstopfung der Austrittsöffnungen anzeigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch eine große Betriebssicherheit aus, da der Nitroaromat im Inneren des heißen Reaktors gekühlt zugespeist werden kann und erst im Reaktor auf die Reaktionstemperatur erwärmt wird.

**Fig. 1** zeigt ein Beispiel für das in dem erfindungsgemäßem Verfahren eingesetzte Dosiersystem am Beispiel eines Rührkessels. In **Fig. 1** bezeichnet **1** die Reaktorwand, **2** einen Begasungsührer, **3** die Dosierpumpe, **4** die Kreislaufpumpe, **5** den Wärmetauscher zur Kühlung des Nitroaromaten und **6** die im Inneren des Reaktors mit Austrittsöffnungen versehene Ringleitung.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Dosierung von flüssigen Nitroaromaten mit mehr als einer Nitrogruppe, in Reaktoren zur Hydrierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß a) der zu dosierende Nitroaromat in einer oder mehreren Ringleitungen im Kreis gepumpt wird, b) diese Ringleitungen ganz oder teilweise im Hydrierreaktor verlaufen, c) die Ringleitungen im Reaktorinneren mit Austrittsöffnungen zum Reaktorinneren versehen sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kreisstromleitungen zwischen 2 und 200.000, bevorzugt zwischen 4 und 40.000, besonders bevorzugt zwischen 8 und 8000, ganz besonders bevorzugt zwischen 16 und 1600, speziell zwischen 32 und 320 Ausstrittsöffnungen besitzen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Inhalt der Kreisstromleitung durch einen Wärmetauscher gepumpt wird, der die Temperatur des im Kreis gepumpten Eduktes zwischen 10 und 120°C, bevorzugt zwischen 30 und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 50 und 80°C hält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Dinitrotoluole zu Toluylendiaminen hydriert werden.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen